

# 化学発光の検討

－「反応の速さ」における教材化を目指して－

田 村 仁

この研究は、化学発光の教材性について検討したものである。その結果、黒フィルムケースとCdS光導電セルを用いると、簡単かつ安価に化学発光検出装置を自作できること、また、溶血液を用いたアルカリ・ルミノール反応とケミカル・ライトスティックの反応は、発光現象のおもしろさに加えて概ね定量的な扱いも可能であり、速度教材として利用できることがわかった。

## 1. はじめに

生徒は、化学の授業に対して、「難しいもの」「生活とかけ離れたもの」というイメージを持っているが、その反面「化学反応」や「反応のしくみ」自体には、かなり興味・関心を抱いている。また、身近な材料や話題が教材化されることに対しても期待を寄せている。こうした実態を踏まえ、しかも基礎的・基本的事項を深く学習できるような優れた教材を開発していくことは、重要な課題である。

こうした考え方に立ち、今年度は化学発光という現象に注目することにした。あの神秘的とも言える“ホタルの光”もその一例だが、発光そのものが化学反応のエネルギーの直接的放出であり、発光強度の変化する速さは、そのまま反応速度の変化と考えられる。そこで、血液などによって鮮やかな青色の発光の見られるルミノール反応や、夜釣りなどに利用されている発光体、ケミカル・ライトスティック（シュウ酸エステルの反応）を取り上げ、「反応の速さ」の教材化を目指して検討を行った。

## 2. 化学発光について

化学発光は、化学反応によって物質の励起状態をつくり出し、この励起状態から基底状態にもどるときに、その過剰エネルギーを熱ではなく光として放出する現象であり、その一般過程は図1の通りである。つまり、光化学反応の逆過程と考えられ、化学反応によって遊離するエネルギーが常温で直接光として放射され（冷光とも言う）、たいていは青色あるいは緑色を帯びた可視光を出す。また、適当なエネルギー受容体（蛍光物質）が共存すると、エネルギーの移動が行われ、受容体に特有な発光が見られる。なお、アルカリ性の下で、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O_2$ によって有機物が酸化される場合、一般に微弱な発光を伴う。しかし、その量子収率は $10^{-14} \sim 10^{-15}$ 程度で、化学発光物質の $10^{-1} \sim 10^{-4}$ に比べて極めて小さい。因みに、ルミノールの量子収率は $10^{-2}$ であり、ホタルの光の0.88は、自然界で最大のものとされている。

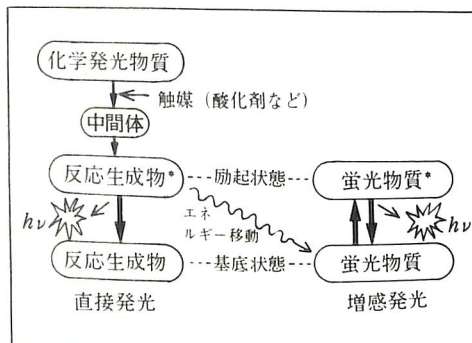


図1. 化学発光の一般的過程



これらの結果は、ルミノールの発光反応に対する酸素分子の関与を裏づけるとともに、還元性の第一鉄塩が原子状酸素の生成を促し、そのためにルミノールの酸化-発光も強められることを示唆している。

また、アルカリ性ルミノール溶液を暗室で電気分解すると、 $O_2$  ガスの発生する陽極だけが発光する。このことも、酸素分子の関与を示すものである。

## (2) $H_2O_2$ -溶血液系の発光

$H_2O_2$  存在下においては、フェリンアン化カリウムは極めて強力な発光をもたらすが、溶液はもちろん結晶であっても反応が余りに速く、速度論的な扱いは困難である。しかし、 $H_2O_2$ -過硫酸塩系でルミノール以外の濃度を大過剰にしておけば、反応速度が適当な上、擬一次反応として扱えるという報告がある<sup>2)</sup>。そこで、生徒とのかかわりの深い血液を取り上げ、 $H_2O_2$ -溶血液系として速度論的な扱いが可能か否かを、報告の反応条件を基に検討することにした。なお、実験に用いた溶液は表2に示した通りである。

### a. 溶血液の適正濃度

ルミノールの発光を一次反応として進行させるためには  $H_2O_2$  の分解を触媒する溶血液の濃度も過剰に設定しなければならない。溶血液濃度を試行錯誤的に様々に設定して調べたところ、新鮮血の場合 578 nm の吸光度 ( $A_{578}$ ) 0.25 位で飽和することが分かった。

その際おもしろいことに、まだルミノールや  $H_2O_2$  が十分残っているにもかかわらず、溶血液が薄ければ薄いほど発光強度の減衰の仕方が急速になり、しかも短時間で発光が停止してしまった。これらの結果は、溶血液の触媒活性の低下速度を反映しているものと推定される。

### b. ルミノール濃度と温度変化の効果

溶血液の濃度を過剰に設定し、ルミノール濃度と温度変化の効果調べた(図3)。①, ②, ③とルミノール濃度が高くなるに従い発光強度は増大するが、反応速度定数を示すグラフの傾きは一定である。ただし、濃度と発光強度とは完全には比例していないが、反応初期の多量なルミノール消費が関係しているであろう。また、③, ④, ⑤と温

表1. 結晶鉄塩による発光効果

回	O <sub>2</sub> ガス				N <sub>2</sub> ガス
	モル塩	FeCl <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	FeSO <sub>4</sub>
1	3.7 $\mu$ A	6.2 $\mu$ A	17.2 $\mu$ A	0.2 $\mu$ A	2.8 $\mu$ A
2	4.6	5.4	9.4	0.1	0.1
3	3.0	5.5	11.2	0	0.1
4	3.6	3.7	4.5	0.1	0.1
5	2.8	5.3	9.3	0	0

表2. 実験に用いた溶液と反応条件

- ルミノール溶液 0.05 mol/l  
(溶媒は 0.5 mol/l NaOH 溶液)
- $H_2O_2$  溶液 1.75 mol/l  
(35%市販品を 5 倍希釈)
- NaOH 溶液 0.50 mol/l
- 溶血液の調整
  - ① ラットの新鮮な血餅に10倍容の水を加えてよくかき混ぜ、溶血させる。
  - ② 3,000 rpm, 20分間の遠心を行い、その上澄を静かに採取する。
  - ③  $A_{578}$  を測定し、光学密度が 1 ~ 1.2 となるように水で希釈し、冷蔵庫に保存。

反応条件: 各溶液の使用量 (ml)

試料番号	①	②	③	④	⑤	濃 度 (mol/l)
ルミノール	0.25	0.5	1.0	1.0	1.0	$8.3 \sim 2.1 \times 10^{-3}$
NaOH	1.25	1.0	0.5	0.5	0.5	0.125
$H_2O_2$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.292
$H_2O$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—
溶血液	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	$A_{578} \approx 0.4$

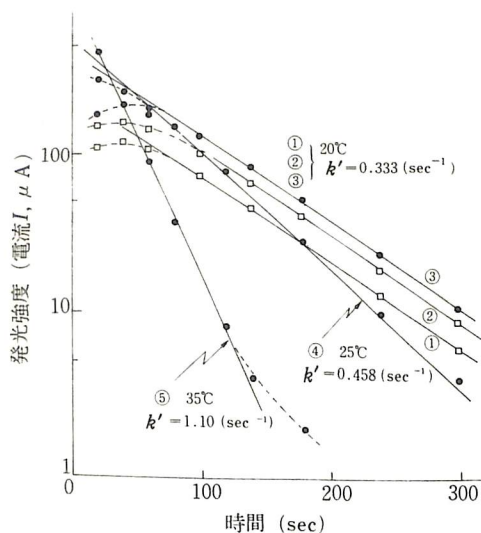


図3. ルミノール濃度と温度の効果



度を上昇させると、グラフの傾きは急速に増大する。

反応速度に対する温度変化の効果は極めて大きい。

### c. $\text{H}_2\text{O}_2$ - 溶血液系の速度論

これまでの結果より、ルミノール以外の濃度条件が十分過剰に設定されるならば、本反応は一次反応として進む。そこで、ルミノール濃度、発光強度、電流値 ( $I$ ) が互に対応すると考えると、次のように速度式を表現できる。

$$v = -\frac{dI}{dt} = kI, \log I = \log I_0 - \left(\frac{k}{2.303}\right)t$$

図3の縦軸をmm単位 (JIS-A4 片対数方眼紙) で読み取り、各温度における相対速度定数 ( $k'$ ) を求め、更にアレニウスプロットを試みた。十分直線に載り、 $10^\circ\text{C}$ の温度上昇で反応速度は約2倍増大し、活性化エネルギーは15 Kcal/mol ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 系の文献値 12.8 Kcal/mol) となった(図4)。

## 5. ケミカル・ライトスティックの反応

本反応の化学発光物質は、シュウ酸ビス (TCCPO) であり、 $\text{H}_2\text{O}_2$ の分解を引き金にして9.10-ビスアントランセンがエネルギーを受容し、強力な黄色光 (ピーク波長510nm) を増感発光するものである。ここでは、夜釣り用の発光する浮き (商品名ぎょぎょライト、1本100円) を、速度教材として利用する場合の要点を紹介する。

① 発光強度が大きく、常温では2時間以上も持続し、冷凍庫での長期保存が可能のため、1本で何回も再利用できる。温度により、発光強度が著しく変化する(図5)。

② 反応初期を除くと、10分間程度の測定ではどの段階をとっても片対数グラフは直線となり、一次反応として扱うことができる。しかも、1本のスティックを用い、温度条件を変えて速度定数を求めたり(表3)、アレニウスプロットによる活性化エネルギーの算出も可能である(図4)。

以上により、溶血液を用いたアルカリ・ルミノール反応とケミカル・ライトスティックの反応は、発光現象のおもしろさに加え、定量的な扱いも可能であり、速度教材として利用できることが分かった。

## 参 考 文 献

- 1) 岩城良次郎: 日本化学会雑誌, 第79巻2号 (1958), 161.
- 2) 鈴木啓夫: 愛知県教育センター紀要, 理科特集12号 (1976), 31~40.
- 3) 戸嶋直樹: 化学教育, **33** (1985), 150~151.
- 4) 後藤俊夫ほか著: 酸素の化学, (共立出版, 1973), P. 164~180.

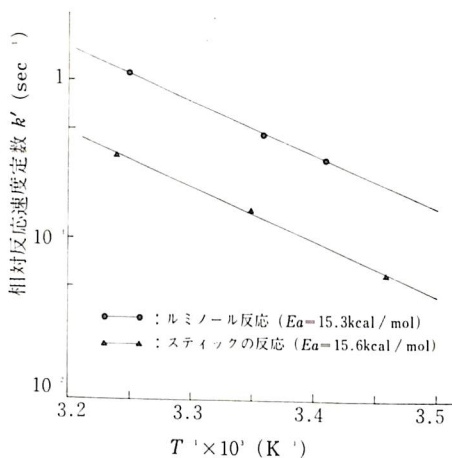


図4. 2つの反応のアレニウスプロット

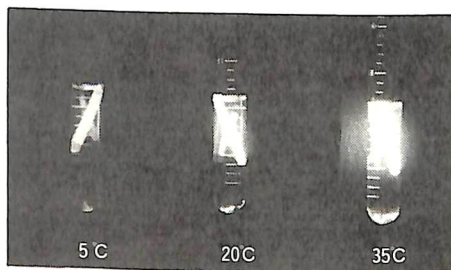


図5. スティックの発光強度の温度変化

表3. スティックの反応速度定数の温度変化

	相対速度定数 $k'$ (sec <sup>-1</sup> )		
	15.5°C	25.5°C	35.5°C
1	$0.58 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^{-2}$
2	$0.58 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-2}$

# いろいろな水の水質

## —中学生を対象とした水の教材性について—

阿彦宗一\*

高田地区を取り上げ、高田公園外堀の水と、そこに流れ込む生活排水の日変化及びいろいろな水を調査し、環境基準や水道水と比較して、水の汚れと人間生活とのかかわりを考察した。その結果、生活排水の水質が人間の生活リズムと連動して時々刻々と変化していることや自然界の水の循環の姿を、水質を通してとらえることができた。それらをもとに、中学生でも簡単に行える水質調査を軸にした「人間と自然」の単元構成を提案した。

### 1. はじめに

現代の人間生活は、物質やエネルギーを豊富に活用している。そこから生ずる環境破壊が、人間の生存をもおびやかすほど大きな社会問題となっている。それらを背景として、中学校の学習指導要領では「人間と自然」という大項目が取り上げられ、具体的には、人間と自然が共存する環境として自然界の物質がスムーズに循環し調和を保っているとき、人間の生存の場としての自然が保持されていくという認識に導くようになっている。

ところで「自然とわたしたち」の単元には、地球的な規模で自然が汚染されてきており、公害等の社会問題も発生した、等の記述がなされている。しかし、生徒は、様々な汚染のなかで最も身近にある水がどのように汚染されているのか、その実態をあまりよく知らない。身近な自然の中で水がどのように汚れてきているのか、ということを具体的に認識してこそ、水の大切さや、生命の大切さ、自然保護の必要性が生徒に芽生えてくるものと考ええる。また、今まで水質についていろいろな研究がなされているが、水の教材性や水質を中心とした単元構成についてはあまり具体的に検討されていない。

そこで、当研究のねらいを次の二点とした。

- ① 筆者の居住する高田地区を取り上げて、高田公園外堀の水、雨水、河川水、海水等を調べ、それらの水質の具体的な資料を得る。更に、外堀に流れ込んでいる生活排水の日変化における水質変動と、水質の相互関係を人間の生活とのかかわりで考察する。
- ② ①の結果をもとに、いろいろな水の水質を教材化するため、中学生にふさわしい水質項目やその測定法、「人間と自然」の単元構成等について、具体的な検討を行う。

### 2. 身近な水の水質調査

#### (1) 調査地の概要と採水地点

a 高田公園の外堀—全面にハスが茂っており、その堀水は生活排水の流入等により次第に汚れてきて

\* 理科長期研修員（糸魚川・西頸城地区理科教育センター・能生町立能生中学校）

いる。外堀の面積は約18 ha で、水深はどの堀も1 m で浅い。採水地点は、図1のNa.1～Na.4とする。

b 生活排水の採水地点－周辺の住宅地域から生活排水が流入している図1のNa.4地点とする。

c その他のいろいろな採水地点－河川水は上越市内を流れる関川、儀明川、青田川で、海水は直江津海岸で、水道水と井戸水は上越市内で各々採水した。雨水は県立教育センターの屋上で採水した。

## (2) 測定項目と測定方法

分析する測定項目は、中学校理科における教材化を考慮して、水の基本的な性質を調査することにし、次の18項目とした。

水温、pH、外観、におい、比導伝率、ウィンクラ－法による溶存酸素、浮遊物、蒸発残留物、水酸化ナトリウムの滴定による酸度(8.4 Ax)、アルカリ度

(4.3 Bx)より換算した重炭酸イオン( $\text{HCO}_3^-$ )、100倍に濃縮した試料水の泡立ちの高さより求める洗剤の濃度、モール法による塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )、100℃15分  $\text{KMnO}_4$ 法による化学的酸素要求量(COD)、透視度計による透視度、炎光分析によるナトリウムイオン( $\text{Na}^+$ )とカリウムイオン( $\text{K}^+$ )、原子吸光分析によるマグネシウムイオン( $\text{Mg}^{2+}$ )とカルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )。

pHは携帯用ガラス電極メーター(日立一堀場7型)、比導伝率は電導度計(東亜電波KK 数字式CM-2型)、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ は炎光・原子吸光光度計(Nippon Jarrell Ash社、AA-8200型)を使用した。水温、pH、溶存酸素の薬品処理は現地で行い、そのほかは実験室に持ち帰り、できるだけ早いうちに分析することにした。分析法の詳細については、半谷高久著「水質調査法」<sup>1)</sup>によった。

## (3) 結果と考察

1985年6月～11月にかけて分析したいろいろな水のデータを次ページの表2に示した。図2～図8は表2をもとに作成したものである。ここでは授業でも簡単に扱える主な項目について考察する。

### a 外堀の水質について

外堀の水質がどのような状態になっているかを表1の環境基準と比較しながら考察してみよう。

#### ア. 外観とにおい

試料水の外観は、全体に濁っており、しばらく放置しておくと茶色の沈殿がたまってくる。時々、水面には油

の薄い膜が張っていることもあり、常温でも泥くさい臭いがする。40℃の湯浴に5分間浸したあとのにおい調査では更に強烈な不快臭となって感じられ、この不快臭には泥くさいにおいとカビのにおいが比較的強く感じる。この外観とにおいを生徒に観察させることにより、水の全体像を実感としてと

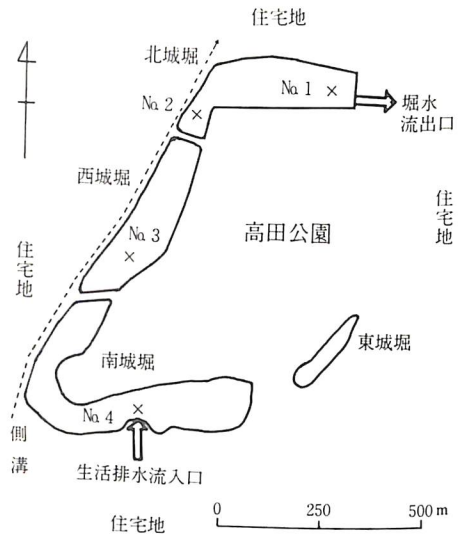


図1 調査地の概要

表1 湖沼の環境基準<sup>2)</sup>(B類型)

この環境基準は農業用水に利用できる程度の水質基準である。	
・水素イオン濃度(pH)	6.5～8.5
・化学的酸素要求量(COD)	5 mg/l 以下
・浮遊物(SS)	15 mg/l 以下
・溶存酸素(DO)	5 mg/l 以上



表2 いろいろな水の水質分析結果

目的	月日	地点	採水点	水温 ℃	PH	外観	におい	比導電率 μ S/cm	溶存酸素 mg/l	浮遊物 mg/l	蒸発残留物 mg/l	酸度 ×10 <sup>-2</sup> me/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	洗剤 (mg/l)	Cl <sup>-</sup> mg/l	透視度 cm	COD O <sub>2</sub> = mg/l	Na <sup>+</sup> mg/l	K <sup>+</sup> mg/l	Mg <sup>2+</sup> mg/l	Ca <sup>2+</sup> mg/l
外	6月2日	1	北城堀	24.0	8.5	にごっており	泥くさいカビのにおい	121	8.9	21	121	2.0	31.2	5.0	12	9					
	2	2	西城堀	24.0	6.9	浮遊物がある。		112	8.3	11	87	4.0	28.8	3.4	12	22					
	3	3	南城堀	25.0	6.9			118	8.9	11	84	6.0	30.0	0.8	12	19					
	4	4	南城堀	25.0	7.1			120	8.2	22	121	6.0	30.0	5.3	12	16					
	5	1	北城堀	23.0	6.8	〃	〃	125	7.2	33	118	2.0	33.6	3.5	36	10	9.5				
	6	2	西城堀	23.0	6.6	〃	〃	141	6.9	29	118	2.0	48.0	5.0	36	21	5.1				
堀	6月30日	1	北城堀	22.0	6.9	〃	〃	93	4.3	41	80	6.0	26.4	1.6	18	12	3.3				
	2	2	西城堀	22.0	6.5	〃	〃	103	1.4	67	106	16.0	25.2	0.7	25	6	5.3				
	3	3	西城堀	22.0	6.9	〃	〃	98	4.3	32	101	8.0	24.0	3.0	21	5	7.3				
	4	4	南城堀	22.0	7.0	〃	〃	89	6.2	37	63	14.0	21.6	1.6	18	11	8.3				
	7月14日	1	北城堀	24.0	6.8	〃	〃	98	3.4	33	91	2.4	28.8	1.5	16	10	5.0				
	2	2	西城堀	24.0	6.7	〃	〃	95	4.1	58	73	2.4	28.8	1.5	18	12	5.0				
	3	3	西城堀	24.0	6.9	〃	〃	103	5.9	53	97	3.6	32.4	2.5	21	11	6.0				
	4	4	南城堀	24.0	6.7	〃	〃	101	2.6	58	73	2.4	33.6	1.3	18	14	6.3				
	11月4日	1	北城堀	14.5	8.1	〃	〃	127	10.3	37	96	4.0	24.0	2.3	14	10	3.0	8.0	2.4	1.4	5.5
	2	2	西城堀	14.5	7.4	〃	〃	124	10.3	27	107	4.0	31.2	1.8	12	10	3.0	7.2	2.2	1.5	5.5
4	3	西城堀	14.5	6.7	〃	〃	154	10.1	69	138	8.0	36.0	1.8	14	9	3.0	9.0	2.5	2.4	8.7	
4	4	南城堀	14.5	7.1	〃	〃	122	8.9	54	70	4.0	28.8	2.0	14	12	4.0	7.8	2.5	1.3	5.5	

		時刻	流量l/秒																		
生活排水	10月11日	AM 6	1.8	17.5	6.8	清酒の	ゴミの	262	1.9	45	145	44.0	84.0	1.8	17	17	3.8	21.0	5.5	3.7	13.5
	月	7	2.7	18.0	6.6	ような	ような	380	3.9	46	208	48.0	105.6	3.2	34	15	8.0	30.5	5.8	3.6	13.1
		8	5.2	19.0	6.9	淡黄色	いやな	455	5.6	52	300	56.0	120.0	5.4	36	10	11.8	45.0	6.5	3.3	12.7
		9	2.5	19.5	7.0	を帯び	におい	362	2.7	58	210	32.0	93.6	6.2	26	13	8.3	46.5	6.2	3.2	13.1
		10	4.2	19.5	6.5	濁って	＊	299	1.9	53	146	44.0	79.2	6.2	18	11	7.2	34.8	4.0	3.1	10.9
	日	12	2.7	19.5	6.7	いて浮	＊	357	2.3	61	209	40.0	86.4	7.5	24	9	7.5	33.0	6.0	3.5	12.5
		PM 1	3.8	19.5	6.7	遊物が	＊	332	1.2	32	180	56.0	93.6	6.5	20	18	6.2	27.5	5.0	3.4	12.7
		2	3.8	19.5	6.7	ある。	＊	253	1.3	43	143	40.0	69.6	4.0	18	20	5.9	30.5	5.5	3.4	17.5
		3	3.8	19.5	6.7	＊	番気が	377	3.9	93	236	48.0	76.0	6.0	27	6	11.2	25.0	5.2	4.1	18.0
	月	5	3.8	19.5	6.8	＊	ある。	348	1.7	44	174	56.0	100.8	4.7	24	13	4.2	33.8	5.8	3.8	20.6
		6	4.2	19.5	6.7	＊	風呂の	465	7.4	59	300	68.0	115.2	4.0	50	10	12.8	37.0	6.4	3.8	20.6
		7	6.5	19.5	6.7	＊	におい	378	1.0	81	255	64.0	96.0	10.5	40	6	14.7	33.2	6.2	3.6	17.5
8		5.0	19.5	6.7	＊	＊	380	1.1	81	240	56.0	91.2	9.6	36	10	12.3	35.2	6.2	3.6	17.1	
水	9	3.9	19.5	6.9	＊	＊	403	1.1	56	249	60.0	93.6	8.0	36	8	13.9	30.7	5.3	3.1	14.5	
	10	4.2	19.0	6.9	＊	＊	331	1.6	49	185	52.0	88.8	5.5	23	15	8.5	27.8	5.4	3.6	15.5	
	12	2.7	18.5	6.8	＊	＊	274	0.4	48	173	48.0	86.4	6.0	18	15	5.9	18.7	5.0	4.0	15.5	
	AM 3	1.9	18.5	6.8	＊	＊	304	2.4	48	202	32.0	96.0	2.8	22	15	2.2	18.9	4.5	3.8	13.5	
の	10月28日	AM 6	1.8	13.0	7.0	清酒の	ゴミの	304	2.4	48	202	32.0	96.0	2.8	22	15	2.2	18.9	4.5	3.8	13.5
		7	8.5	13.5	7.0	ような	ような	338	5.6	73	228	32.0	81.6	3.0	28	10	4.6	30.0	6.7	4.3	18.5
		8	11.2	13.5	7.2	淡黄色	いやな	391	7.4	61	228	32.0	91.2	4.5	36	15	5.5	47.5	7.7	4.0	17.9
		9	11.5	14.0	7.3	を帯び	におい	394	4.9	52	223	40.0	93.6	5.5	28	13	7.8	34.5	5.4	3.1	11.9
	月	10	11.2	17.0	7.1	濁って	＊	313	5.3	45	192	36.0	64.8	4.3	20	13	4.8	26.0	4.5	2.9	11.7
		12	5.2	16.5	7.1	いて浮	＊	380	3.4	46	177	40.0	98.4	4.8	28	15	5.6	35.8	5.0	3.3	13.5
		PM 1	4.6	16.0	6.9	遊物が	＊	313	2.1	48	186	28.0	79.2	2.8	23	18	4.8	30.7	5.0	3.4	13.5
		3	4.3	15.0	6.8	ある。	＊	338	2.7	49	238	28.0	86.4	2.5	22	18	5.5	19.8	4.0	2.7	11.5
	月	5	6.5	14.5	7.1	＊	＊	334	2.3	80	248	32.0	84.0	4.5	34	8	2.8	28.8	5.8	3.7	15.5
		6	5.2	14.5	7.3	＊	＊	374	2.3	51	242	28.0	91.2	3.7	33	15	4.8	25.0	5.3	3.5	13.9
		7	6.5	15.0	7.4	＊	風呂の	384	1.9	49	230	36.0	96.0	4.3	36	10	6.4	40.0	7.5	4.0	17.5
		8	6.0	15.0	7.1	＊	＊	349	1.7	48	179	56.0	105.6	4.5	35	10	6.8	37.8	5.8	3.8	16.7
日	9	6.5	15.0	7.0	＊	＊	374	2.1	51	191	32.0	88.8	4.5	33	12	9.9	35.2	5.5	3.8	16.1	
	10	6.0	15.0	7.1	＊	＊	319	3.4	42	175	32.0	81.6	4.5	25	10	5.7	38.5	6.8	3.9	17.1	
	12	2.7	14.0	7.1	＊	＊	319	2.3	34	159	24.0	74.4	4.8	23	17	4.3	26.5	5.3	3.7	15.1	
	AM 3	1.9	13.5	6.9	＊	＊	259	2.1	27	126	24.0	74.4	2.5	18	18	2.6	20.0	5.0	4.0	14.5	

その他のいろいろな水質	%	水道水	26.0	6.7	清澄	塩素臭	117	4.3	0	62			0	12	30以上					
	%	〃	26.0	6.6	〃	〃	140		0	58			0	12	30以上					
	%	〃	12.5	7.1	〃	〃	145	7.5	0	50	4.0	33.6	0	19	30以上	0.3	6.8	7.5	2.4	10.1
	%	水道水文献値 <sup>3)</sup>	(15.5)	(7.2)	—	—	(157.5)	—	—	—	—	(27.3)	—	(14.9)	—	(0.6)	(11.5)	(2.5)	(3.0)	(11.8)
	%	井戸水	15.5	7.0	〃	なし	85		0	30			0		30以上					
	%	〃	15.5	6.1	〃	〃	195		0	31			0		30以上					
	%	〃	15.5	6.8	〃	〃	210	2.1	0	30	4.0	21.6	0	9	30以上	0.3	16.0	2.4	4.7	7.5
	%	雨水	26.0	5.1	〃	なし	7.6		0	10	2.0	1.2	0	0	30以上					
	%	〃	12.5	5.7	〃	〃	1.9	6.0	0	11	4.0	1.2	0	2	30以上	0.6	6.8	0.7	0.4	2.7
	%	関川	12.0	7.1	少し濁	なし	229	7.3	93	115	4.0	28.8	0	25	16	1.4	18.0	2.4	3.4	11.5
	%	儀明川	10.0	7.3	ついで	〃	138	7.6	77	65	4.0	31.2	0	6	30以上	0.9	7.0	1.0	2.4	9.1
	%	青田川	14.0	6.9	る。	〃	163	5.9	49	60	4.0	31.2	0	12	30以上	0.9	10.2	2.4	2.2	8.5
	%	海水文献値 <sup>1)</sup>								(34,500)			0	(18,980)			(10,556)	(380)	(1,272)	(400)
	%	海水	17.5	8.2	少し濁	潮の香	6,690	5.5	73	30,151	—	110.4	—	14,000	13	3.4	9,500	400	1,150	409

らえさせることができる。

#### イ. pH, 溶存酸素, COD, 浮遊物

図2は外堀の主な水質項目の平均値を示したものである。全測定期間を通してこれらの結果を環境基準値と比較してみよう。pHは基準値を越えたことが1回もみられなかったが、溶存酸素は夏季になると4.0 mg / l となり基準値に達しなくなる。これは水温変動による飽和度の低下が原因と思われる。COD, 浮遊物はいずれも基準値を越えており、特に浮遊物は基準値の2.6倍もある。これは、ゴミ等の固形物や植物の枯死した有機物によるものであろう。

#### ウ. 洗剤 (界面活性剤) について

この測定項目は、堀水に溶けている洗剤の量を推定しようとするものであり、測定方法は、生徒が観察、実験するためのおおまかな方法 (図3) を用いた。堀水の泡立ちの平均値が2.5 cmであり、この数値より外堀の水に溶けている洗剤の量を概算すると432 kgにもなる (図3)。このことから堀水には、かなりの洗剤が溶けており汚れの原因になっていることがわかる。

以上のように、3つの外堀はどの水質項目もほぼ同じ結果を示したが、生活排水の流れ込むNo. 4地点の南城堀のにおいが比較的強く感じられ、溶存酸素だけに季節的变化がみられた。また、pH以外はいずれも環境基準値を越えており、外堀の水を一言で表現すると、においがあって、濁っており、汚い水であると言える。この簡単な方法で生徒が観察、実験することにより、水の汚れをより深く認識できるものと思われる。

#### b 生活排水の水質の日変化について

外堀周辺の住宅地から南城堀へ流れ込む生活排水が、水道水と比べてどの程度汚れているかをみるために、ほぼ1時間毎に水質を調べ水道水と比較した。

#### ア. 水道水と生活排水の関係

図4は、汚れの指標となる陽イオン、陰イオン、導電率、洗剤の濃度、蒸発残留物、CODの日変化を水道水と比較して表したものである。午後7時の生活排水の水質をみてみると、陽イオンは水道水の2.7倍、陰イオンは3.6倍、導電率は3.3倍、蒸発残留物は5.3倍にも達する。人間生活とのかかわりで水にいろいろな物質が溶かされ汚されていく様子が、水道水の水質図と比較することにより明確となってくる。

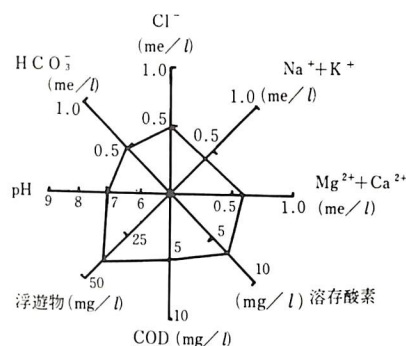
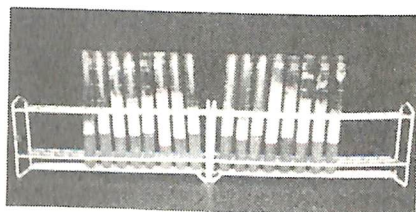
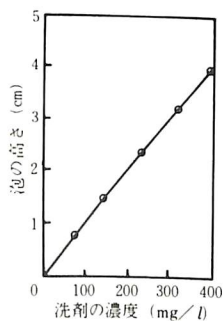


図2 堀水の水質



a 堀水の泡立ち



b. 検量線

原理は、洗剤の溶けている水を激しく振ると泡が発生し (図a)、その泡の高さが溶けている洗剤の濃度に比例する (図b) ことを利用したものである。

堀水 1000 ml をとって10mlに濃

縮し、試験管で10秒間激しく振とうしてから30秒後に高さを測定する。作成しておいた検量線 (図b) を用いて泡の高さから洗剤の濃度を求める。ちなみに、堀水に溶けている洗剤の絶対量を算出すると次のようになる。

$$2.4 \times 10^{-6} \times 1.8 \times 10^5 \times 10^3 = 432 \text{ kg}$$

図3 洗剤濃度の測定法



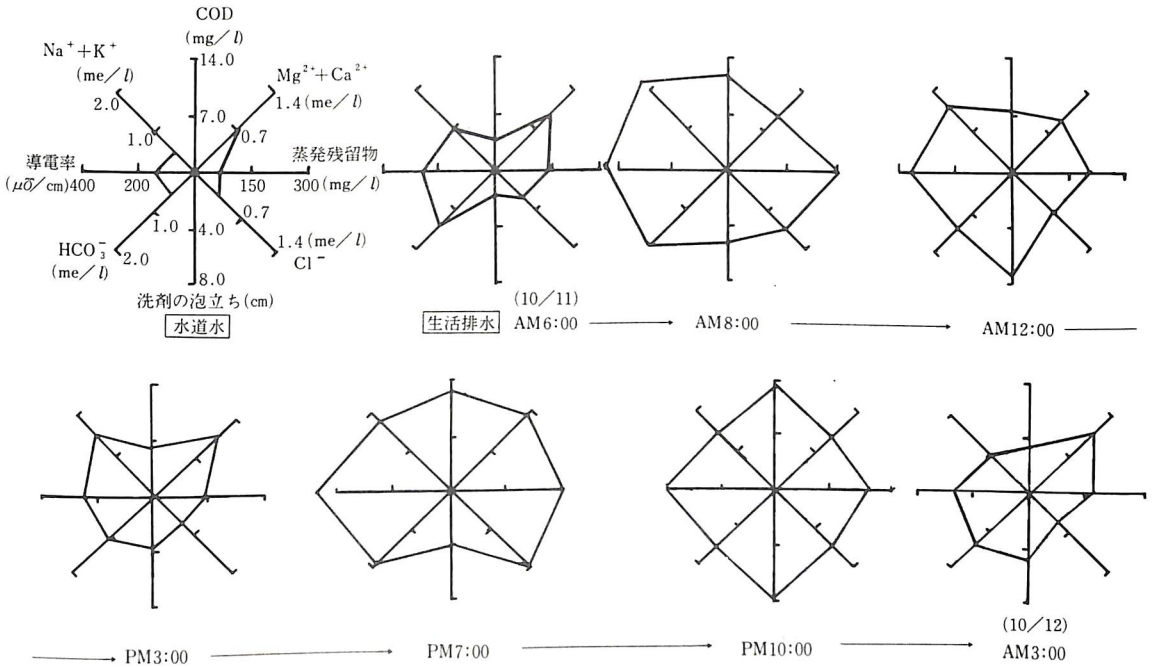


図4 水道水と生活排水の水質

#### イ. 水質項目の相関関係

汚れの指標となる主な水質項目の相関関係（図5，図6）をみると、塩化物イオンと導電率の相関係数は0.89，蒸発残留物と導電率では0.85，浮遊物と透視度では0.80であり，両者の間では極めて大きな相関関係が認められた。このことから，これらの水質項目を授業に取り上げる場合，導電率を測定することにより，蒸発残留物や

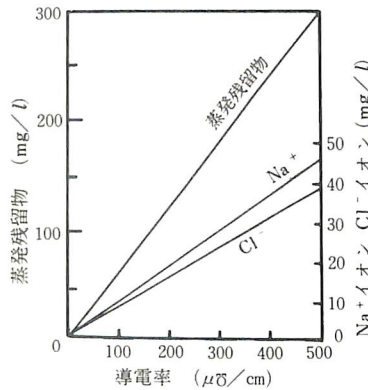


図5 蒸発残留物と導電率

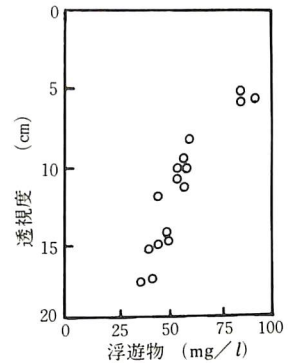


図6 透視度と浮遊物

塩化物イオンの傾向を知ることができ，水の姿がとらえられることを示している。同様に透視度を測定することにより浮遊物を推定することができ，水が汚れているかどうかも推定できる。

#### ウ. 生活リズムと排出量

10月11日の外堀へ流れ込む生活排水の流量と蒸発残留物の濃度，残留物の絶対量の日変化を図7に示した。流量は朝8時頃と夜7時頃にピークがあり，朝食と夕食の準備や後始末，あるいは洗濯等に多量の水を使用していることがわかる。その，流量と濃度のピークが一致しているので，絶対量はより一層激しく変動していることがわかる。このように人間の生活により，水にいろいろな物質が溶け

込み、蒸発残留物の多い汚れた水が時々刻々と排出されていることがうかがえる。

以上のことから、生活排水の流量や水質は人間生活と密接に連動しており、水道水の3～5倍も溶解成分を含み、汚れていることがわかった。この生活排水を授業に取り入れ、汚れの指標となる主な項目を測定させることにより、水と自分とのかかわりをとらえさせることができる。

c その他のいろいろな水の水質について

図8は自然界にみられるいろいろな水の循環を水質の変化と結びつけて表したものである。雨水は純水に近く、河川水になると表流水や生活排水の一部も流入することから溶解成分が多くなり、生活排水になると導電率は400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を越えてしまう。海水になると、様々な溶解成分が溶け込んでいるため導電率は6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を越える。こうしてみると、水は海水から蒸発し、水蒸気が陸上で雨水となり、様々な物質を溶かしながら海へ流れ込むことが繰り返し行われていることがわかる。したがって、水質循環図を通して、地球の表面における物質循環を生徒にとらえさせることができる。

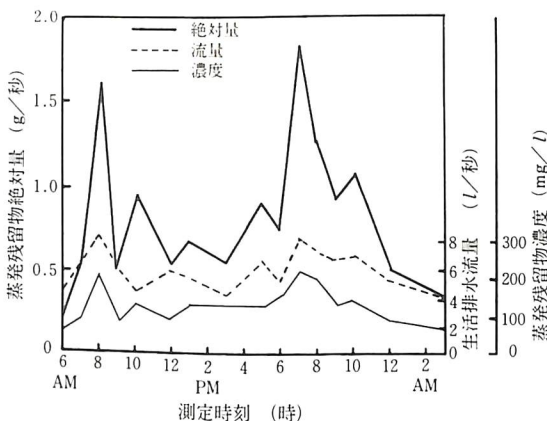


図7 生活排水の流量と蒸発残留物

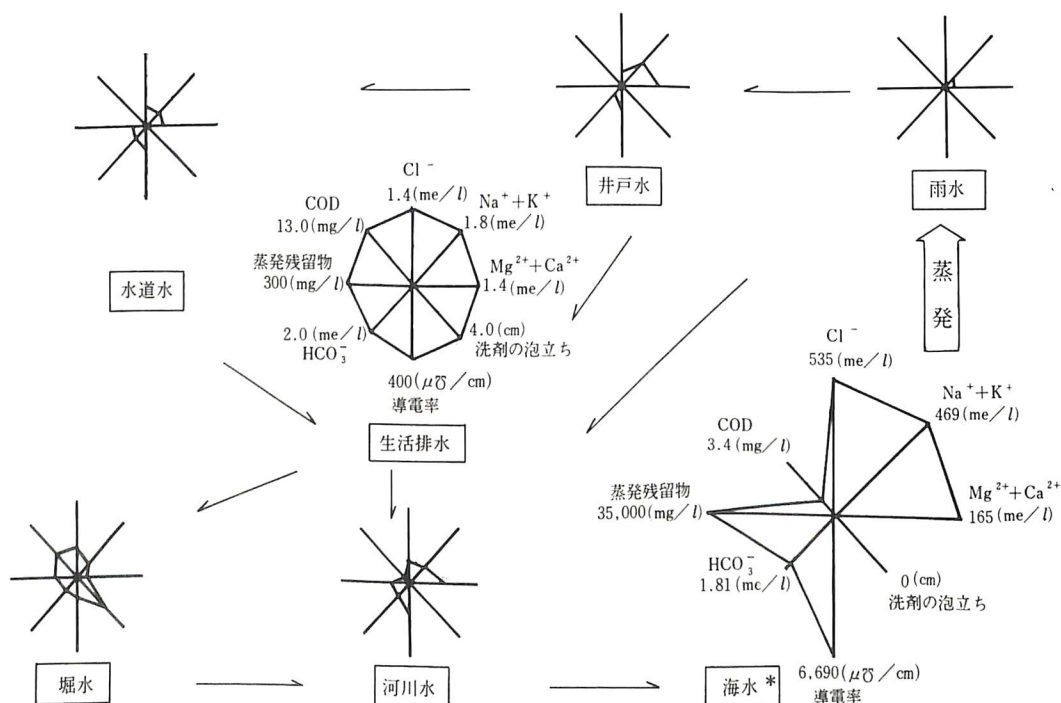


図8 いろいろな水の水質循環図

\* 海水の水質だけは、他とかけはなれているので、COD、洗剤の泡立ち、 $\text{HCO}_3^-$  以外の項目は、目盛がそれぞれ異なっており、大幅に縮小されている。

### 3. 水質の教材化

生徒たちが簡単に調べられる水質調査を取り入れ、水質を中心教材とした「人間と自然」における単元の構成を検討する。

水は人間を含めた全ての生物にとって絶対必要であること、身近な物質であり、いつでも、何処からでも用意することができること、いろいろな溶解成分を溶かしながらその姿を変えていき、水の種類により水質が著しく異なること、教材として優れた点を持っている。特に、水は三態変化をして常に地球を循環しているので、水という物質を通して自然界を物質的な見方で見直すことができる。更に、生徒自身の手で簡単な方法で分析できるので、観察、実験を通して水の汚れや水の大切さに気付かせることもできる。

また、この単元は中学校生活の最後のまとめの単元でもある。身近な水を素材としてにおいをかいだし、外観をみたり、電流計や透視度計等の簡単な器具を使って測定したり調べたりすることを、定性・定量実験の総まとめとしても位置づけることができる。

#### （１）どんな水質項目と内容を取り上げたらよいか

自然界に存在し、身近に見られる水の教材として、雨水、井戸水、水道水、河川水、堀水、生活排水、海水を取り上げたい。これらの水を簡単な方法で調べることににより、それぞれ水の持つ特徴をとらえさせたい。中学生の習熟度からみて、次のような測定項目と内容を考えた。

- ア．外観とにおい—水を調べるとき、外観はあまり意味がないように思われるが、外観は水の顔でありどんな色をしているか、どんな物が浮かんでいるか、濁っているか否か、小さな生物がいるか等、非常に大切な要素となってくる。また、どんなにおいがするか等、生徒の五感に直接訴える方法として有効であると思われる。様々な物質の混ざり合った臭気を、わかりやすく表現させることが大きな問題となってくるが、この外観とにおいで、水が汚れているかどうか、水の全体像を把握できる。
- イ．pH と電導度—pH は pH 試験紙（８種類セット ¥ 950）により簡単に調べられる。電導度は簡易電極と電流計あるいは自作伝導度計を用いて簡単に測定でき、電流の流れかたにより水の汚れをとらえることができる。
- ウ．浮遊物と蒸発残留物—ろ紙や蒸発皿を用いてろ過や蒸発という実験操作を通して、水に浮遊しているものや、水に溶けている物質を生徒自身の目で確かめることににより、表面的にしか見えなかった水の姿をより深くとらえさせることができる。
- エ．透視度—透視度計（ガラス製、長さ 300 mm 木台つき ¥ 4100）を用いて、五号活字の見える高さを測定することにより、水の濁りや浮遊物を具体的にとらえさせる。
- オ．洗剤の濃度—生徒に身の回りの水を汲んで来させ、泡の高さを測定させることににより、洗剤の濃度を定量的に測定することができる。また、自分たちの地域における環境汚染の実態をとらえさせることができる。

#### （２）「人間と自然」の単元構成について

単元目標	
言葉や資料ではなく、自分の足下にあるいろいろな水を実際に調べることににより、水の循環の姿を具体的に理解し、人間生活とのかかわりで、水が自分自身にとってかけがえのない大切なものであることを感じとる。 (指導時数 6 時間)	
<b>①私たちの身の回りの水の観察（２時間）</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>いろいろな水（雨水、井戸水、水道水、河川水、堀水、生活排水、海水）を持ち寄る。</li> <li>水質を調べる計画をたてる。</li> <li>外観とにおい、pH、透視度を調べる。</li> </ul> <b>②観察、実験、水の分析（２時間）</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>電導度、浮遊物、蒸発残留物、洗剤の</li> </ul>	濃度を定量的に測定する。 <b>③水と私たち（２時間）</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>それぞれの水の特徴の違いを比較する。</li> <li>水質の特徴と環境の違いを考える。</li> <li>自然界にみられる水の循環図を作成する。</li> <li>水と人間とのかかわりを考え、地球上にある水の未来の変化を予測する。</li> </ul>



#### 4. おわりに

いろいろな水の水質を分析し考察した結果、次のことが明らかとなった。

##### a. 高田公園外堀の水質について

- ①どの堀水もほぼ同じ水質結果であり、溶存酸素に季節的な変化がみられた。
- ②国の環境基準（湖沼B類型）と比較して、pHは基準に合致しているが、COD、浮遊物、溶存酸素が基準値を越えており、特に浮遊物の汚れが目立った。
- ③堀水は、有機物、浮遊物、洗剤等をかなり含み、更に不快臭があって濁っており、汚れていること。

##### b. 堀水に流入する生活排水について（1時間毎にサンプリングした水質調査より）

- ①生活排水の流量や水質は、人間の生活時間帯により刻々と変化し、朝8時頃と夜7時頃、流量、溶解成分の濃度、絶対量ともに大きなピークが見られる。
- ②水質はどの項目も水道水の3～5倍の濃度であり、極めて多量の溶解成分を含み、堀水よりも更に強烈な不快臭を放ち極めて汚染されて排出されている。
- ③排水に含まれる塩化物イオンや蒸発残留物は、導電率と極めて高い相関関係がある。

##### c. その他のいろいろな水の水質について

- ①雨水は蒸留水に近く、それが水道水、井戸水、河川水へと水の環境が変わると溶解成分を増し水質も変化していくこと。
- ②海水は、溶存イオン及び蒸発残留物、導電率が極端に大きく、他とかけはなれた水質をもつ。

これらの基礎資料をもとに、水質を中心教材とした「人間と自然」における単元構成を検討した結果、次のような教材性を指摘できる。

- ①生徒自身の手で比較的簡便に分析できる水質項目として、外観、におい、pH、透視度等の8項目が取り上げられる。また、簡単な器具や薬品を用いて分析することによって、実感として、水の全体像をとらえさせることができる。
- ②水を観察、実験として取り上げることにより、自然界を物質的な見方で見直すことができ、水の大切さをより一層実感させることができる。

今後、上記のような観点で実際に授業実践を行い、水質の教材性をより深く検討して行きたい。

最後に、本研究の水質分析に際して、ご指導、ご援助いただいた新潟県公害衛生研究所に厚くお礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) 半谷高久：水質調査法 丸善
- 2) 環境庁水質規制課編 水質実務便覧 環境公害新聞社
- 3) 増子政人：加茂川の水質 新潟県立教育センター研究報告 第64号（1983）
- 4) 坂西喜安：理科長期研修報告 新潟県立教育センター （1985）